Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 1. 2025. (1-14)



Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir



Effect of Voltage and Electrodeposition Time on the Electrochromic Properties of WO_3 Coating*

Research Article

Parisa Kazemizadeh[1], Mostafa Mirjalili[2], Ghasem Barati Darband[3]

DOI:10.22067/jmme.2024.85499.1129:

1. Introduction

Electrochromic materials are substances that change color when an electric field is applied. All the inorganic materials of interest are oxides belonging to transition elements, so the electrochromic property is highly dependent on the electronic structure of the materials. Inorganic electrochromic materials have advantages such as better stability, lighter weight, and easier production. Among these, tungsten oxide has high color efficiency, fast response time, and high chemical and electrochemical stability.

Various methods exist for depositing tungsten oxide, such as hydrothermal, sol-gel, thermal evaporation, sputtering, and electrodeposition. Electrodeposition is recognized as a suitable method for fabricating nanostructured materials, providing precise control over thickness and structure, and is feasible at normal temperature and pressure, making it a low-cost method. This research investigates the effects of voltage and time of the electrodeposition on the electrochromic performance of tungsten oxide.

2. Experimental

To prepare the electrolyte of WO_3 electrodeposition, a solution containing 0.25 M sodium tungstate dihydrate and 0.03 M hydrogen peroxide was mixed with a magnetic stirrer. The pH of the solution was then adjusted to 0.8 by adding nitric acid and finally heated to 60 °C to become homogeneous and clear.

For WO_3 deposition, FTO substrates with a resistance of 8 Ω/cm² were first cleaned in an ultrasonic bath with ethanol and then placed in the prepared electrolyte under constant cathodic potential at room temperature. A potentiostat ACM was used for linear sweep voltammetry (LSV). According to the LSV results (Figure 1), various potentials were selected for electrodeposition including 300 and 350 mV for 3 and 5 min, and 400 and 450 mV for 3 min.

The cell used in this study consists of three electrodes; an FTO glass sheet as the working electrode with dimensions of 1×1 cm², a silver/silver chloride electrode as the reference, and a platinum electrode as the auxiliary. During deposition, a blue tungsten oxide film formed, which turned to transparent when the applied voltage was cut. The deposited films were then immersed in a distilled water and exposed to ambient air for 24 h at a temperature range of 21 ± 3 °C.

Afterwards, samples were characterized by FESEM, UV.VIS, cyclic voltammetry (CV), and chronoamperometry (CA) measurement in 1 M H_2SO_4 solution to evaluate the electrochromic performance.

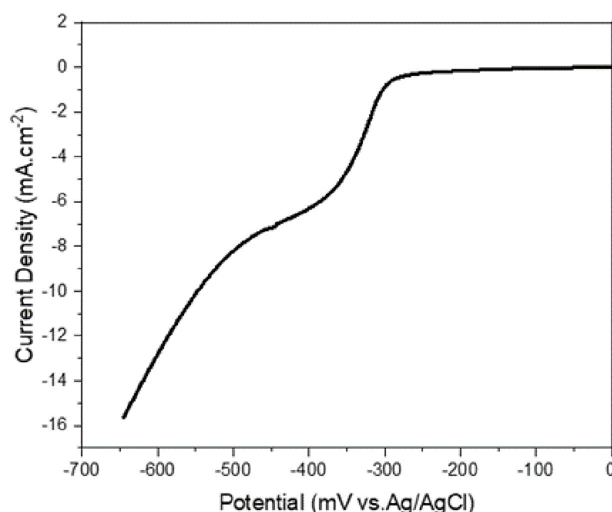


Figure 1. Linear sweep voltammetry of WO_3 electrodeposition on fluorine-doped tin oxide substrate.

*Manuscript received April 29, 2023, Revised February 21, 2024, Accepted, June 24, 2024.

[1] M.Sc. graduate, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding author: Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** mirjalili@um.ac.ir.

[3] Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

3. Results and Discussion

The simplified reaction for the electrochromism of tungsten oxide is as follows:

WO_3 *(colorless)*+ xM^++ xe^- ↔ M_xWO_3 *(blue)* (Eq. 1)

The structural study of the electrodeposited layers showed that the coating was uniformly applied. With increasing voltage, the density of particles and porosity increased, causing cracks and splits in the film. Research has shown that higher voltages have led to more cracks, which enhance charge exchange and, consequently, the coloring of layers under applied voltage.

3.1 Investigation of Electrochromic Properties Using Cyclic Voltammetry

In cyclic voltammetry, as the CV area increases, the amount of charge exchanged increases and the color efficiency decreases. The results showed that with an increase in deposition voltage from -300 mV to -450 mV, the CV curve area has increased.

3.2 Response Time Examination Using Chronoamperometry

The time required for the coloration and bleaching processes of the formed layers under different deposition conditions was obtained from chronoamperometric curves. These curves were plotted by applying voltages of -600 and -1000 mV for 30 s in 1 M sulfuric acid electrolyte. The best response times were observed for specimens electrodeposited at the potentials of -300 mV for 3 min and -450 mV for 3 min.

3.3 Optical and Electrochemical Stability Properties

According to UV-VIS results, with an increase in deposition potential from -300 mV to -450 mV, the optical contrast of the layers increased. Additionally, at -450 mV for 3 min, good stability was observed (Figure 2).

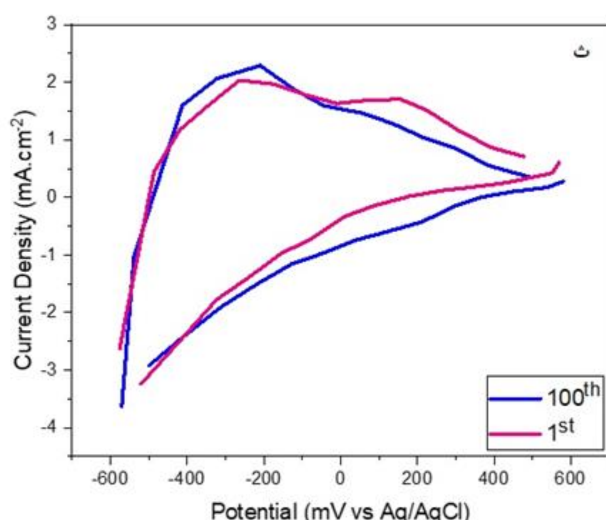


Figure 2. Cyclic voltammetry results comparing the first and 100th cycles for the specimen of tungsten oxide electrodeposited at -450 mV for 3 min.

4. Conclusion

Electrodeposition technique was used to prepare electrochromic tungsten oxide coatings on FTO substrates. Choosing the appropriate voltage and deposition time significantly affected the quality, transparency, and electrochromic properties of the electrodeposited film. Electrochemical and structural investigations showed that a cathodic voltage of -450 mV for 3 min can result in the highest color efficiency. Additionally, results indicated that under this condition, the properties remain stable up to 100 cycles.



مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



تأثیر ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی الکتریکی بر خواص الکتروکرومیکی پوشش‌های WO_3*

مقاله پژوهشی

پریسا کاظمی‌زاده [۱]　　مصطفی میرجلیلی [۲]　　قاسم براتی دربند [۳]

DOI: 10.22067/jmme.2024.85499.1129

چکیده مواد الکتروکرومیک وقتی در میدان الکتریکی قرار می‌گیرند، تغییر رنگ می‌دهند و از مهم‌ترین کاربردهای این مواد، می‌توان به پنجره‌های هوشمند اشاره کرد. این پنجره‌ها نقش مهمی در صرفه جویی مصرف انرژی و همچنین کنترل شرایط نوری و دمایی اتاق دارند. اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک، به دلیل بازده رنگی بالا توجه زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در مطالعه حاضر، ولتاژ و زمان بهینه جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌هایی که بر اساس ویژگی‌های نوری، ریزساختاری و چرخه ولتامتری انجام شد، نشان داد که ولتاژ کاتدی‌۴۵۰- میلی‌ولت (نسبت به الکترود مرجع نقره/ نقره کلرید) و زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه باعث بهبود ویژگی‌های الکتروکرومیکی لا یه‌های اکسید تنگستن در الکترولیت سولفوریک اسید یک مولار شده است. میزان بازده رنگی برای این لا یه cm^2/C ۱۲٫۱۶به دست آمد و پایداری مناسبی تا ۱۰۰ چرخه از خود نشان داده است.

واژه‌های کلیدی الکتروکرومیک، رسوب‌نشانی الکتریکی، اکسید تنگستن، شیشه ITO.

Effect of Voltage and Time of Electrodeposition on the Electrocheromic Charactristics of WO_3 Coating

Parisa Kazemizadeh　　Mostafa Mirjalili　　Ghasem Barati Darband

Abstract *Electrochromic materials change color when placed in an electric field. Among their most important applications, we can mention electrochromic windows. These windows play an important role in saving energy as well as controlling the light and thermal conditions of the room. Tungsten oxide as an electrochromic material has attracted a lot of attention from researchers due to its high color efficiency. We studied the effect of voltage and time on the electrochromic properties to reach optimal conditions for tungsten oxide deposition using electrochemical deposition method. Optical and microstructural investigations and cyclic voltammetry were performed and showed that the cathodic voltage of -450 mV (versus Ag/AgCl reference electrode) and the deposition time of 3 minutes has improved the electrochromic characteristics of tungsten oxide layers in one molar sulfuric acid electrolyte. The color efficiency for this layer was 12.16 cm^2/C and it has shown good stability up to 100 cycles.*

keywords Electrochromic, Electrodeposition, Tungsten oxide, ITO Glass.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۴/۴ می‌باشد.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) نویسنده‌ی مسئول: استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۳) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

Email: mirjalili@um.ac.ir

مقدمه

تولد تکنولوژی الکتروکرومیسم به گزارش دب در سال ۱۹۷۳ برمی‌گردد که از آن زمان تلاش‌های زیادی در توسعه‌ی مواد الکتروکرومیک انجام شده است [1,2]. مواد الکتروکرومیک موادی هستند که با اعمال میدان الکتریکی تغییر رنگ می‌دهند. پدیده الکتروکرومیسم در تعدادی از مواد آلی و معدنی مشاهده شده است؛ پلیمرهای رسانا و ویولوژن‌ها را می‌توان از مواد آلی الکتروکرومیک نام برد [3,4]. می‌توان گفت تمام مواد معدنی مورد نظر، همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، اکسیدهایی هستند که به گروه عناصر واسطه تعلق دارند؛ بنابراین خاصیت الکتروکرومیسم وابستگی شدیدی به ساختار الکترونی مواد دارد [5-7]. مواد الکتروکرومیک معدنی دارای مزایایی مانند پایداری بهتر، وزن سبک‌تر و تولید آسان‌تر در مساحت بزرگ هستند [8]. از این میان، اکسید تنگستن دارای راندمان رنگی بالا، زمان پاسخ سریع و پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا می‌باشد [9,10].

با توجه به فرآیند انتقال الکترون، مواد الکتروکرومیک به دو دسته کاتدی و آندی تقسیم می‌شوند. مواد کاتدی موادی هستند که با دریافت الکترون رنگی می‌شوند؛ در حالی‌که در مواد آندی، رنگی شدن در اثر از دست دادن الکترون رخ می‌دهد [23]. برخلاف شیشه‌های معمولی که نمی‌توانند میزان عبور نور خورشید را تنظیم کنند، شیشه‌های الکتروکرومیک امکان تغییر میزان انتقال نور را با اعمال میدان الکتریکی کوچک فراهم می‌کنند. این قابلیت تغییر رنگ، در آینه‌ها و نمایشگرهای هوشمند نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابلیت مات و شفاف شدن این پنجره‌ها علاوه بر کنترل انرژی دریافتی، در ایجاد فضایی امن به عنوان مثال در اتاق جلسات، سرویس‌های بهداشتی و حمام حائز اهمیت است [24].

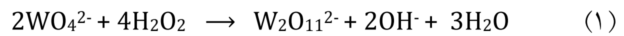
روش‌های مختلفی برای رسوب‌نشانی اکسید تنگستن وجود دارد که ازجمله آن‌ها می‌توان به روش‌های هیدروترمال، سل-ژل، تبخیرحرارتی، کندوپاش و رسوب‌نشانی الکتریکی و ... اشاره کرد [25-27].

در میان روش های ایجاد لایه، رسوب‌نشانی الکتریکی یک روش خوب برای ساخت مواد نانو ساختار گزارش شده است [28]. در این روش، کنترل بالایی بر روی ضخامت و ساختار وجود دارد. بنابراین توزیع یکنواختی از ذرات و تخلخل ها را خواهیم داشت. این روش، امکان رسوب‌نشانی در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند. علاوه‌برآن، برخلاف روش‌های رسوب‌نشانی فیزیکی (تبخیر، کندوپاش)، تحت فشار و دمای متعارفی قابل انجام است؛ بنابراین جزء روش‌های کم‌هزینه محسوب می شود [25,29,30].

جدول ۱ ویژگی مواد الکتروکرومیک معدنی مطالعه شده

اکسید	کاتدی/آندی	درحالت اکسایش	درحالت کاهش	مرجع
CeO_2	کاتدی	شفاف	آبی	[11]
WO_3	کاتدی	شفاف	آبی	[5,6]
MoO_3	کاتدی	شفاف	آبی	[12]
NiO	آندی	قهوه‌ای/ مشکی	شفاف	[13]
TiO_2	کاتدی	شفاف	آبی	[14]
Ta_2O_5	کاتدی	شفاف	مشکی	[15,16]
V_2O_5	کاتدی/ آندی	زرد	آبی	[17]
Nb_2O_5	کاتدی	شفاف	قهوه‌ای/ مشکی	[7,18]
MnO_2	آندی	نارنجی	شفاف	[19]
CoO_2	آندی	آبی تیره	قهوه‌ای	[20]
IrO_3	آندی	خاکستری	شفاف	[21]
ZnO	کاتدی	شفاف	آبی	[22]

جهت تشکیل لایه‌ی اکسید تنگستن، درابتدا طبق واکنش‌های ۱و۲ یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ در اثر حل شدن سدیم تنگستات در محلول آبی H_2O_2 تولید می‌شوند. سپس یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ به شکل H_xWO_3 آبی‌رنگ کاهش یافته و در نهایت H_xWO_3 آبی به اکسید تنگستن شفاف تبدیل می‌گردد.


$$2WO_4^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow W_2O_{11}^{2-} + 2OH^- + 3H_2O \quad (۱)$$


$$W_2O_{11}^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow 2WO_3 + 5H_2O \quad (۲)$$

در طول فرایند رسوب‌نشانی الکتریکی، اگرچه دافعه الکترواستاتیک بین سطح باردار منفی و یون‌های منفی وجود دارد، اما باعث نفوذ یون‌ها به سطح می‌شود که ضخامت لایه نفوذی با زمان افزایش پیدا می‌کند [31,32].

ولتاژ و زمان مورد نیاز جهت رسوب‌نشانی، تأثیر زیادی بر روی شفافیت لایه‌ها و خواص الکتروکرومیک آن‌ها دارد. درواقع، اگر ولتاژ رسوب‌نشانی کم باشد، منجر به خواص الکتروکرومیک ضعیف خواهدشد و ولتاژ رسوب‌نشانی زیاد نیز باعث می‌شود که شفافیت لایه‌ها تحت تاثیر قرار گیرد و رنگ لایه‌ها قهوه‌ای شود. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی، به دلیل تراکم مواد رسوب‌نشانی شده، روی شفافیت لایه‌ها اثرگذار است [6,33].

پارامتری مهم برای مقایسه خواص لایه‌های الکتروکرومیک، بازده رنگی (CE) اســـت که به آن بازده الکتروکرومیک نیز می‌گویند و بایستی در طول موج ثابت و مشخص تعیین شود. واحد بازده رنگی cm^2/C اســـت که به صـــورت معادله (۲-۲) تعریف می‌شود.

$$CE(\lambda) = \eta = \Delta OD(\lambda)/q \quad (۴)$$

چگالی نوری (Optical Density) (ΔOD) معیاری از میزان عبور نور در طول موج خاصـــی اســـت که با معادله (۳-۲) بیان می‌شود.

$$\Delta OD = \mathrm{Log}\, T_b/T_a \quad (۵)$$

در معادله بالا، T_b (Bleached) و T_c (Colored) به ترتیب بیانگر میزان قابلیت عبور نمونه در حالت بی‌رنگ و رنگی است. q مقدار بار الکتریکی دریافتی یا از دست داده می‌باشد. لازم به ذکر اســـت هرچه بازده رنگی بالاتر باشـــد، میزان بار الکتریکی کمتری برای پاسخ رنگی، مورد نیاز است [36].

بایستی یک ماده الکتروکرومیک دارای پایداری الکتروشیمیایی عالی، پاسخ زمانی سریع بین حالت‌های روشن و خاموش و تفاوت نوری بالا باشد و در نهایت بازده رنگی بالایی نیز داشته باشد [3].

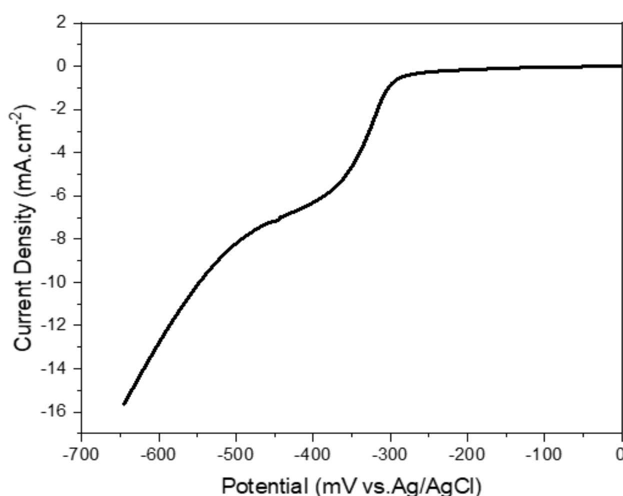
دراین پژوهش، به بررسی اثر ولتاژ و زمان جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن پرداخته شده‌است.

روش انجام پژوهش

رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن

به‌منظور تهیه‌ی پوشش اکسید تنگستن به روش رسوب‌نشانی الکتریکی، از محلول حـاوی یـون‌هـای تنگستن استفاده شد. جهت تهیه‌ی الکترولیت لازم است که ۰٫۰۲۵ مولار سدیم تنگستات دی هیدراته ($Na_2WO_4.2H_2O$) با خلوص ۹۹٫۹۹٪ محصول شرکت مرک آلمان به یک لیتر محلول ۰٫۰۰۳ مولار هیدروژن پراکساید (H_2O_2) با خلوص ۳۵٪ محصول شرکت پارس الکل اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی به خوبی مخلوط شوند. زمان مورد نیاز برای انجام واکنش گرمازا ۱۵ دقیقه می‌باشد؛ سپس، محلول به کمک نیتریک‌اسید (HNO_3) با خلوص ۶۵٪ و تهیه شده از شرکت پارس الکل به pH برابر با ۰٫۸رسانده شده و درنهایت محلول پرکسوتنگستیک اسید (PTA) (Tungstic Acid Peroxo) حاصله به مدت ۱۵دقیقه در دمای ۶۰°C حرارت داده شد تا محلول همگن و شفافی حاصل گردد.

برای انجام رسوب‌نشانی WO_3 ابتدا زیرلایه‌های (FTO) (Folour Tin Oxide) با مقاومت ۸ Ω/cm تهیه شده از شرکت نانو بازار را جهت حذف آلودگی‌های احتمالی به مدت ۱۵دقیقه در حمام اولتراسونیک داخل اتانول با خلوص ۹۶٪ قرار داده شد و سپس در الکترولیت تهیـه شده، تحت شرایط پتانسیل کاتـدی ثابـت در دمـای اتـاق قـرار گرفته شد. جهت انجام آزمون ولتامتری روبش خطی(LSV) (Linear Sweep Voltammetry) از دستگاه پتانسیواستات ACM (Gill AC Instrument) ساخت کشور انگلستان مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نمودار ولتامتری روبش خطی در شکل (۱)، پتانسیل‌های ۳۰۰- میلی‌ولت در دو زمان رسوب‌نشانی ۳ و ۵ دقیقه و نیز پتانسیل‌های ۳۵۰- میلی‌ولت، ۴۰۰- میلی‌ولت و۴۵۰- میلی‌ولت در زمان ۳ دقیقه انتخاب شدند. از پتانسیل ۵۰۰- میلی‌ولت به بعد، جریان ناشی از تصاعد هیدروژن را نیز خواهیم داشت.



شکل ۱ آزمون ولتامتری خطی در محلول پیش‌ساز با pH=۰/۸ بر روی زیرلایه اکسید قلع آلایش شده با فلوئور

پیل سه الکترودی مورد استفاده، شامل ورق شیشه‌ای FTO به ابعاد cm^2 ۱/۵×۱به عنوان الکترود کاری، الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع و پلاتین به عنوان الکترود کمکی می‌باشد. در هنگام رسوب‌نشانی، همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌کنید، فیلم اکسید تنگستن آبی رنگی تشکیل می‌شود که با قطع ولتاژ به رنگ شفاف تبدیل می‌گردد.



شکل ۲ تصویری از شیشه رسوب‌نشانی شده با فیلم اکسید تنگستن در حین فرایند رسوب‌نشانی

در انتها فیلم‌های رسوب‌نشانی شده را در آب مقطر فرو برده و به مدت ۲۴ساعت در معرض هوای محیط قرار گرفتند. دمای محلول‌ها نیز همواره در بازه‌ی دمای محیط (°C ۳±۲۱) بوده است.

ریزساختار سطح نمونـه‌ها با استفاده ازدستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scaning Electron Microscope) (FESEM) مدل-TESCAN BRNO-Mira3 LMU مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه اسپکتروفوتومتری UV.Vis مدل Shimadzu UV- ۱۸۰۰ جهت بررسی خواص نوری نمونه‌ها استفاده شد. خاصیت الکتروکرومیک نمونه‌ها با انجام آزمون ولتامتری چرخه‌ای و آزمون پتانسیواستاتیک (Potentiostatic) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (Potentiostat) مدل (ACM) و با استفاده از پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی در محلول اسیدسولفوریک (H_2SO_4) خریداری شده از شرکت پارس الکل با خلوص ۹۷/۵٪ و با غلظت ۱ مولار، مورد بررسی قرار گرفت. از الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع استفاده شد و صفحه پلاتینی به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفت.

بحث و نتیجه‌گیری

همان‌طور که در معادله‌ی (۳) می‌بینید، واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید تنگستن به فرم ساده ذیل نمایش داده شده است:



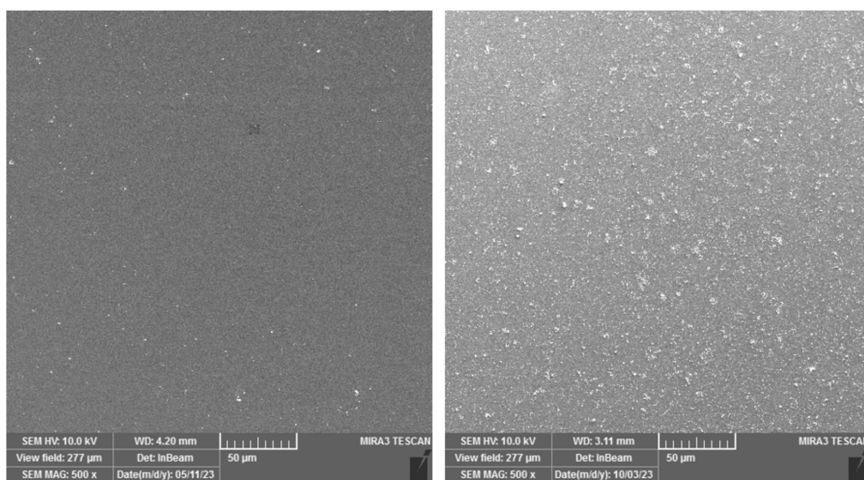
$$WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3$$ (بی‌رنگ) ... (آبی) (۳)

در این معادله M^+ می‌تواند یون‌های هیدروژن یا لیتیم باشد.

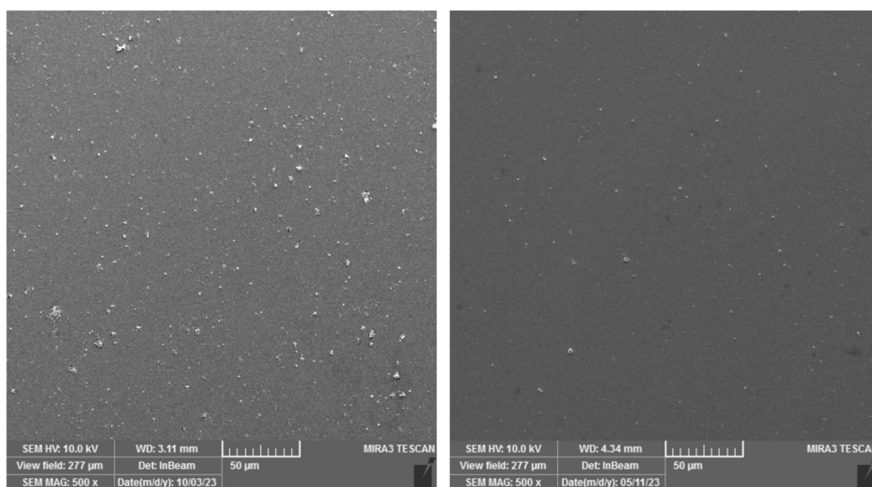
اگرکاتیون‌ها اندازه‌ی کوچکی داشته باشند، میزان نفوذ افزایش می یابد که این موضوع روی تغییرات نوری لا یه ها اثرگذار می‌باشد. همچنین انبساط و انقباض‌های شبکه در هنگام ورود و خروج کاتیون‌ها برگشت‌پذیر خواهد بود؛ در نتیجه ساختار اصلی فیلم حفظ می‌شود [34,35].

نتایج مطالعه‌ی ریزساختاری سطح لایه‌ها

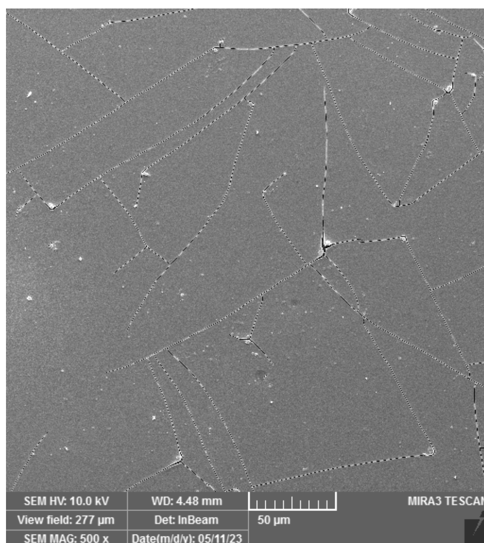
حاصل از نمونه‌ها در شکل (۳) و شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است پوشش به صورت یکنواخت اعمال شده است. واضح است با توجه به شکل (۴) با افزایش ولتاژ، میزان تراکم ذرات و تخلخل‌ها بیشتر می‌شود. این تراکم‌ها باعث ایجاد شکاف و ترک شده است. کونگ و همکارانش نیز بیشتر شدن شکاف را با افزایش مقدار ولتاژ مشاهده کردند [26]. در پژوهشی دیگر عنوان شده است که حضور شکاف‌ها باعث افزایش میزان مبادله‌ی بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ می‌شود [36].



(ب) (الف)

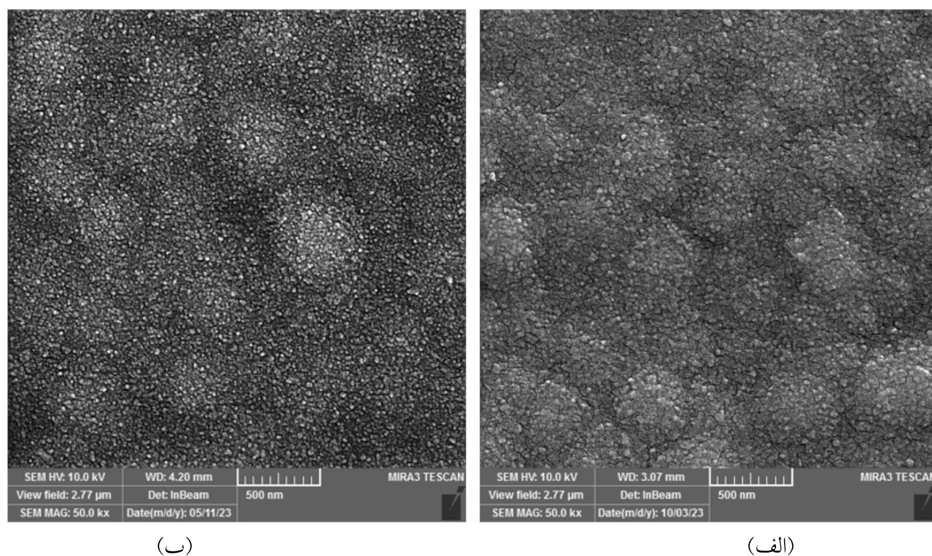


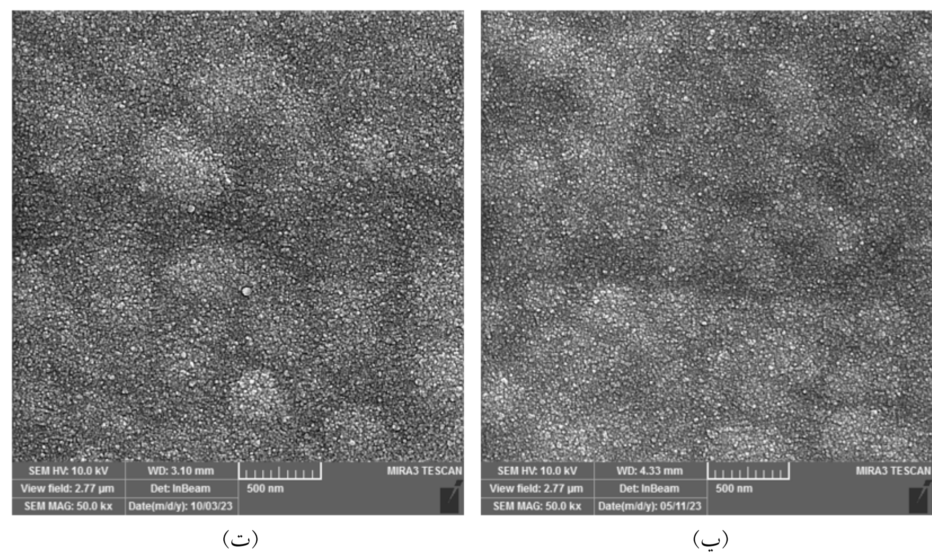
(ت) (پ)

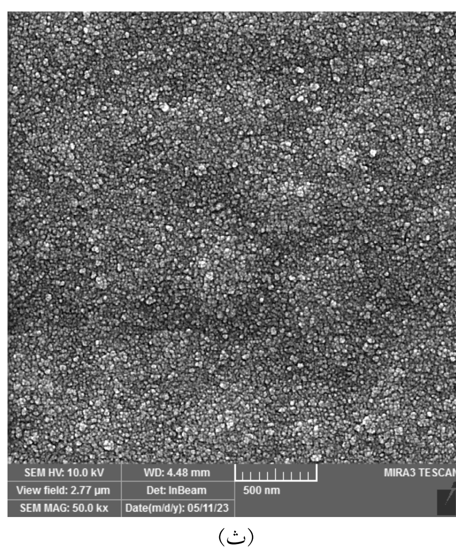


(ث)

شکل ۳ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰ میکرومتر با ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه



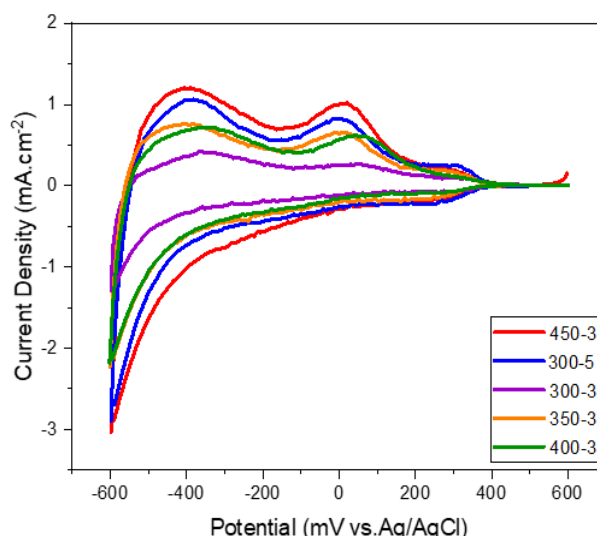




شکل ۲ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر با ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه

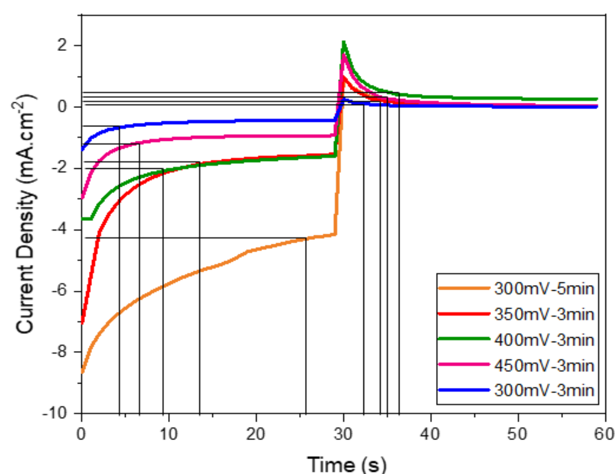
بررسی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic Voltagram)(CV). شکل (۵) نتایج آزمون ولتامتری‌چرخه‌ای را در محلول الکترولیت ۱ مولار سولفوریک اسید (H_2SO_4) برای فیلم‌های اکسید تنگستن به‌دست آمده نشان می‌دهد.

مساحت کل چرخه ولتامتری، تعیین کننده مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) می‌باشد و هرچه مساحت CV افزایش پیدا کند، مقدار بار مبادله شده افزایش و در نتیجه بازده رنگی کاهش می‌یابد [37,38]. با توجه به شکل (۵) می‌توان دریافت که با افزایش ولتاژ رسوب‌نشانی از ۳۰۰- میلی‌ولت تا ۴۵۰- میلی‌ولت، مساحت منحنی CV افزایش یافته است. نمونه تهیه شده با ولتاژ ۳۰۰- میلی‌ولت در زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه، پیک چگالی جریان کوچک‌تری نشان می‌دهد.



شکل ۳ نمودار چرخه‌ی ولتامتری نمونه‌های پوشش داده شده با اکسید تنگستن در ولتاژها و زمان‌های مختلف. نرخ روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه انتخاب شده است و محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک می‌باشد.

بررسی زمان پاسخ لایه‌ها با استفاده از روش کرنوآمپرومتری(CA) (Chrono Amperometry). منحنی‌های کرنوآمپرومتری با اعمال ولتاژهای ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت به مدت ۳۰ ثانیه در الکترولیت ۱ مولار H_2SO_4 در شکل (۶) رسم شده است. زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های تشکیل شده تحت شرایط مختلف رسوب‌نشانی از منحنی‌های کرونوآمپرومتری به دست آمده است.



شکل ۴ منحنی کرونوآمپرومتری لایه‌ها در محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک در پتانسیل‌های اعمالی ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت برای زمان ۳۰ ثانیه

زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف، در جدول (۲) آورده شده است.

از جدول (۲) مشاهده می‌کنیم که بهترین پاسخ زمانی مربوط به لایه‌های ۳۰۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه و ۴۵۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه می‌باشد. گفته شده است که افزایش ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی باعث تراکم مواد رسوب‌نشانی شده می‌شود و این مسئله مبادله بار و ورود و خروج یون‌ها را سخت می‌کند [6].

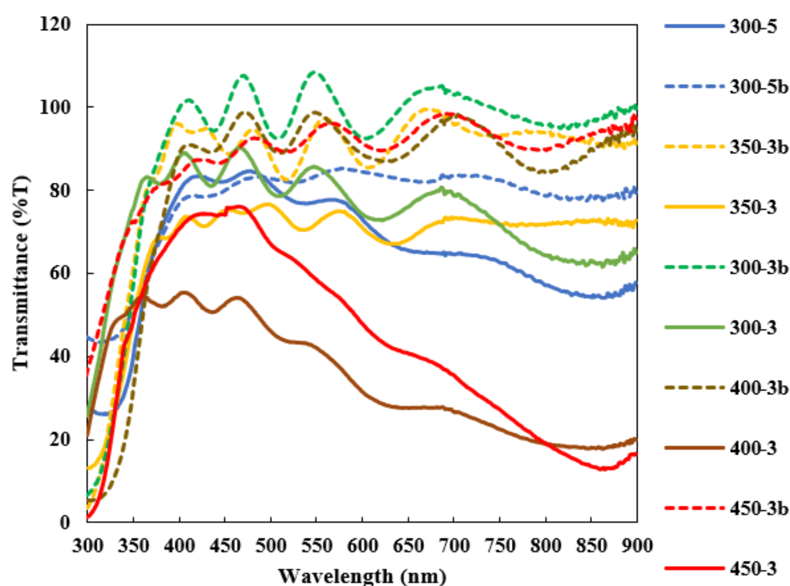
جدول ۲ زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت شرایط مختلف

شرایط رسوب‌نشانی	۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه	۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه
زمان رنگی شدن	۴ s	۲۵ s	۱۴ s	۹ s	۵/۵ s
زمان بی‌رنگ شدن	۲ s	۴ s	۴ s	۶/۵ s	۴ s

بررسی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری. از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV.VIS، طیف عبوری نمونه‌ها به دست آورده شد که در شکل (۷) ارائه گردیده است. با توجه به شکل (۷) می‌توان دریافت که با افزایش پتانسیل رسوب‌نشانی از ۳۰۰- میلی‌ولت تا ۴۵۰- میلی‌ولت، کنتراست نوری لایه‌ها افزایش یافته است. این کنتراست نوری بالا باتوجه به گزارش بابر و همکاران می‌تواند نشانگر کیفیت بلوری نسبتا بالای لایه‌ها باشد [39]. ریزساختار نمونه‌ها بیانگر این مطلب بود که با افزایش ولتاژ، تراکم پوشش در سطح نمونه افزایش یافته است و بنابراین میزان مبادله‌ی بار و درنتیجه میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ نیز افزایش یافته است. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی برای نمونه۳۰۰- میلی‌ولت از۳دقیقه به ۵ دقیقه، کنتراست نوری کاهش یافته است.

میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده با شرایط رسوب‌نشانی متفاوت، در جدول (۳) آورده شده است.

از جدول (۳) مشاهده می‌کنیم که بهترین بازده رنگی مربوط به لایه‌ای است که به مدت ۳ دقیقه تحت ولتاژ۴۵۰- میلی‌ولت رسوب‌نشانی شده‌است.

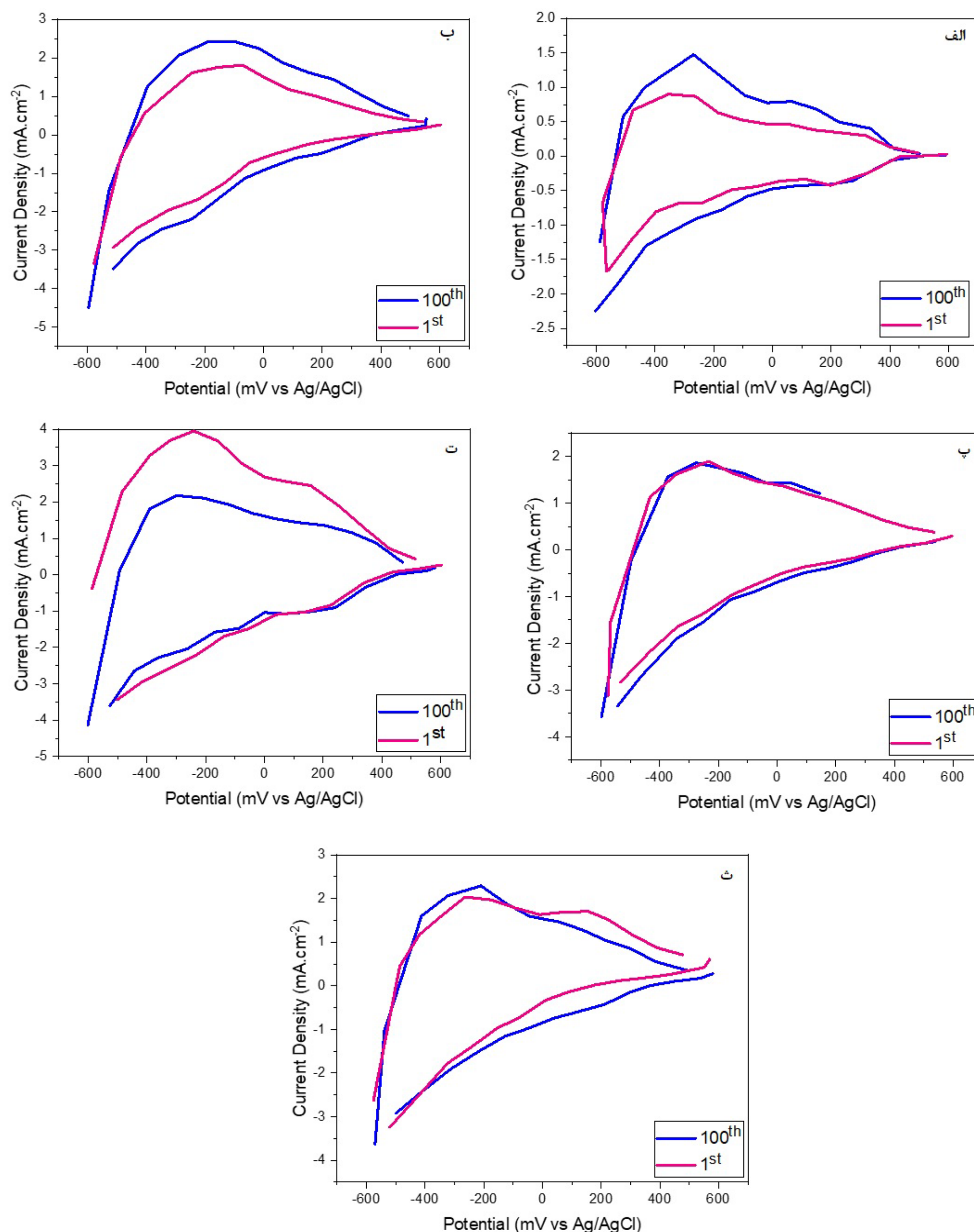


شکل ۵ قابلیت عبور برای لایه‌های رسوب‌نشانی شده در ولتاژهای کاتدی مختلف در دو حالت رنگی و بی‌رنگ، در بازهٔ طول موجی ۳۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر. نمونه‌های بی‌رنگ در پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه و نمونه‌های رنگی در پتانسیل ۶۰۰- میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه نگه داشته شده‌اند. محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک بوده است

جدول ۳ میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده در شرایط مختلف

شرایط رسوب‌نشانی	۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه	۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه	۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه
ΔT	۱۵٪	۱۴٪	۲۸٪	۵۰٪	۵۰٪
ΔOD	۰٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۱۴	۰٫۳۵	۰٫۳۵
CE (cm^2/C)	۹٫۴۵	۰٫۸۶	۴٫۰۶	۹٫۹۷	۱۲٫۱۶

بررسی پایداری الکتروشیمیایی لایه‌ها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای. به‌منظور ارزیابی پایداری پوشش، منحنی‌هایCV برای چرخه‌ی ۱ و ۱۰۰ در دمای اتاق با نرخ روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه گزارش شده است. با احیا اکسید تنگستن، رنگ آن به آبی تغییر می‌کند. این واکنش برگشت پذیر است، بنابراین پیک جریان اکسیداسیون، هنگامی‌که ولتاژ بصورت مثبت روبش می‌شود، مشاهده شده و WO_3 به حالت بی‌رنگ خود بازمی‌گردد. باتوجه به شکل (۸) مشاهده می‌کنیم که لایه‌ی اکسید تنگستن تشکیل شده در ولتاژ ۴۵۰- میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه پایداری خوبی از خود نشان داده است.



شکل ۶ نمودار چرخه ولتامتری برای مقایسه چرخه اول و صدم لایه‌های اکسید تنگستن رسوب‌نشانی شده تحت شرایط پتانسیل کاتدی و زمان‌های مختلف. (الف)۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه. نرخ روبش در این نمودارها ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بوده است

نتیجه‌گیری

روش رسوب‌نشانی الکتریکی، جهت تهیه پوشش الکتروکرومیک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه FTO استفاده شد. انتخاب ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی مناسب، تاثیر زیادی برروی کیفیت و شفافیت لایه‌ها و همچنین خواص الکتروکرومیک آن‌ها داشت. بررسی‌های الکتروشیمیایی و ریزساختاری جهت انتخاب بهترین ولتاژ و زمان لایه‌نشانی نشان داد که ولتاژ کاتدی ۴۵۰ میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه بالاترین بازده رنگی را دارد. همچنین نتایج نشان داد که در شرایط بالا، پایداری پوشش تا ۱۰۰ سیکل مناسب بوده است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Y. Nishikitani, T. Asano, S. Uchida, and T. Kubo, "Thermal and optical behavior of electrochromic windows fabricated with carbon-based counterelectrode," *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 18, pp. 3211-3217, 1999. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00039-0

[2] M. Green and D. Richman, "A solid state electrochromic cell—the RbAg4I5/WO3 system," *Thin Solid Films*, vol. 24, no. 2, pp. S45-S46, 1974. https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90189-8

[3] S. H. Lee et al., "Crystalline WO3 nanoparticles for highly improved electrochromic applications," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 763-766, 2006. https://doi.org/10.1002/adma.200501953

[4] R. J. Mortimer, "Electrochromic materials," *Annual review of materials research*, vol. 41, pp. 241-268, 2011. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344

[5] G. Zhang et al., "Physical simulation model of WO3 electrochromic films based on continuous electron-transfer kinetics and experimental verification," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 3, pp. 4768-4776, 2021. https://doi.org/10.1021/acsami.0c19993

[6] L. Jia, W. Ma, Q. Zhuang, Y. Zhang, and J. Dang, "Controllable Electrodeposition Adjusts the Electrochromic Properties of Co and Mo Co-Modified WO3 Films," *Crystals*, vol. 12, no. 2, p. 190, 2022. https://doi.org/10.3390/cryst12020190

[7] D. Calloway, "Beer-lambert law," *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 7, p. 744, 1997.

[8] A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, and C. Granqvist, "Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 449-456, 1998. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00309-9

[9] S. Y. Kim, T. Y. Yun, K. S. Yu, and H. C. Moon, "Reliable, high-performance electrochromic supercapacitors based on metal-doped nickel oxide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 46, pp. 51978-51986, 2020. https://doi.org/10.1021/acsami.0c15424

[10] M. Rao, "Structure and properties of WO3 thin films for electrochromic device application," *J. Non-Oxide Glasses*, vol. 5, pp. 1-8, 2013.

[11] A. Verma, A. Bakhshi, and S. Agnihotry, "Effect of citric acid on properties of CeO2 films for electrochromic windows," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 11, pp. 1640-1655, 2006. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.001

[12] F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, and B. Scrosati, "The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 6, pp. 1033-1038, 1992. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85220-F

[13] X. Xia, J. Tu, J. Zhang, X. Wang, W. Zhang, and H. Huang, "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 6, pp. 628-633, 2008. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.009

[14] F. Campus, P. Bonhote, M. Grätzel, S. Heinen, and L. Walder, "Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO2 thin-film electrodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 56, no. 3-4, pp. 281-297, 1999. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00138-X

[15] C.-Y. Tai and J.-Y. Wu, "Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 6, p. 065303, 2008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/065303

[16] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, and G. G. Tepehan, "Optical properties of sol–gel dip-coated Ta2O5 films for electrochromic applications," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 59, no. 3, pp. 265-275, 1999. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00041-0

[17] Y. Lu, L. Liu, D. Mandler, and P. S. Lee, "High switching speed and coloration efficiency of titanium-doped vanadium oxide thin film electrochromic devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 44, pp. 7380-7386, 2013. https://doi.org/10.1039/C3TC31508H

[18] R. Romero, E. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Electrochromic behaviour of Nb2O5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 222-229, 2009. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.012

[19] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Electrochromic films composed of MnO2 nanosheets with controlled optical density and high coloration efficiency," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 12, p. E384, 2005. https://doi.org/10.1149/1.2104227

[20] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. M. E. Raj, and C. Sanjeeviraja, "Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co3O4 films," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 717-729, 2017. https://doi.org/10.1149/1.2104227

[21] J. McIntyre, W. Peck, and S. Nakahara, "Oxidation state changes and structure of electrochromic iridium oxide films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 6, p. 1264, 1980. https://doi.org/10.1149/1.2129868

[22] H. Li, W. Zhang, and A. Y. Elezzabi, "Transparent zinc mesh electrodes for solar□charging electrochromic windows," *Advanced materials*, vol. 32, no. 43, p. 2003574, 2020. https://doi.org/10.1002/adma.202003574

[23] G. Cai, A. L. S. Eh, L. Ji, and P. S. Lee, "Recent advances in electrochromic smart fenestration," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 12, p. 1700074, 2017. https://doi.org/10.1002/adsu.201700074

[24] P. Yang, P. Sun, and W. Mai, "Electrochromic energy storage devices," *Materials today*, vol. 19, no. 7, pp. 394-402, 2016. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007

[25] G. Mineo, F. Ruffino, S. Mirabella, and E. Bruno, "Investigation of WO3 electrodeposition leading to nanostructured thin films," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1493, 2020. https://doi.org/10.3390/nano10081493

[26] W. Kwong, H. Qiu, A. Nakaruk, P. Koshy, and C. Sorrell, "Photoelectrochemical properties of WO3 thin films prepared by electrodeposition," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 617-626, 2013. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.793

[27] K. Ç. Demir, "Corrosion behavior of electrodeposited WO3 thin films," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4358-4364, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.159

[28] X. Li et al., "Enhanced Electrochromic Properties of Nanostructured WO3 Film by Combination of Chemical and Physical Methods," *Coatings*, vol. 11, no. 8, p. 959, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11080959

[29] Z. Yu, X. Jia, J. Du, and J. Zhang, "Electrochromic WO3 films prepared by a new electrodeposition method," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 64, no. 1, pp. 55-63, 2000. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00043-X

[30] X.-b. Li and G.-r. Xu, "Hydrothermal vs electrodeposition: How does deposition method affect the electrochemical capacitor performance of manganese dioxide?," *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 8963-8969, 2017. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00043-X

[31] V. H. V. Quy, I.-R. Jo, S.-H. Kang, and K.-S. Ahn, "Amorphous-crystalline dual phase WO3 synthesized by pulsed-voltage electrodeposition and its application to electrochromic devices," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 94, pp. 264-271, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.047

[32] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S. H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO3 film: Structure and thickness effect," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 752, pp. 25-32, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.031

[33] M. Deepa, A. Srivastava, S. Singh, and S. Agnihotry, "Structure–property correlation of nanostructured WO3 thin films produced by electrodeposition," *Journal of materials research*, vol. 19, no. 9, pp. 2576-2585, 2004. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0336

[34] V. R. Buch, A. K. Chawla, and S. K. Rawal, "Review on electrochromic property for WO3 thin films using different deposition techniques," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 6, pp. 1429-1437, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025

[35] M. Hepel, "Electrochromic WO3 films: Nanotechnology experiments in instrumental analysis and physical chemistry laboratories," *Journal of chemical education*, vol. 85, no. 1, p. 125, 2008. https://doi.org/10.1021/ed085p125

[36] G. Leftheriotis and P. Yianoulis, "Development of electrodeposited WO3 films with modified surface morphology and improved electrochromic properties," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 38, pp. 2192-2197, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.07.018

[37] A. Kumar, C. S. Prajapati, and P. Sahay, "Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO3 thin films upon Mo doping," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 90, no. 2, pp. 281-295, 2019. https://doi.org/10.1007/s10971-019-04960-1

[38] V. S. Kumbhar et al., "Electrochromic and pseudocapacitive behavior of hydrothermally grown WO3 nanostructures," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138214, 2020. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138214

[39] A. Babar, P. Deshamukh, R. Deokate, D. Haranath, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135404, 2008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/135404